

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

AK

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **11329413 A**(43)Date of publication of application: **30.11.99**

(51)Int. Cl. **H01M 4/02**
C01B 31/02
H01M 4/58
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number: **10134350**(22)Date of filing: **28.04.98**(30)Priority: **31.03.98 US 98 52365**(71)Applicant: **AVENTIS RES & TECHNOL GMBH & CO KG**(72)Inventor: **OGURA SHIZUO**
MEJIRO HIDEHISA
MURATA MAKOTO
DAVIES BARRIE LINTON(54)**LITHIUM BATTERY AND ELECTRODE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide excellent conductivity and mechanical strength by dispersing a plurality of carbon nano-tubes in a conductive matrix containing a disulfide group whose S-S bond is cleaved by electrochemical reduction and regenerated by electrochemical oxidation.

SOLUTION: Loosened carbon nano-tubes can be provided by a process including the step of adding a plurality of carbon nano-tube aggregates to a liquid and

adding a shearing force to the liquid in order to loosen the aggregates. As the method, for example, the shearing force can be added by use of a homogenizer. Preferably, a compound containing the loosened carbon nano-tubes and a liquid medium is mixed with an organic compound containing a disulfide group and a conductive polymer. Otherwise, the mixture containing the loosened carbon nano-tubes and the liquid medium may be mixed with a conductive polymer containing a mercapto group.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-329413

(43)公開日 平成11年(1999)11月30日

(51)Int.Cl.⁸
H 0 1 M 4/02
C 0 1 B 31/02
H 0 1 M 4/58
4/62
10/40

識別記号

1 0 1

F I

H 0 1 M 4/02

C 0 1 B 31/02

H 0 1 M 4/58

4/62

10/40

C

1 0 1 F

Z

B

審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平10-134350

(22)出願日 平成10年(1998)4月28日

(31)優先権主張番号 09/052365

(32)優先日 1998年3月31日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 599001415

アヴェンティス・リサーチ・ウント・テク
ノロジーズ・ゲーエムベーハー・ウント・
コー・カーゲー

ドイツ連邦共和国デー-65926 フランク
フルト・アム・マイン

(72)発明者 小倉 静雄

埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキスト
リサーチ アンド テクノロジー株式会社
内

(74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外7名)

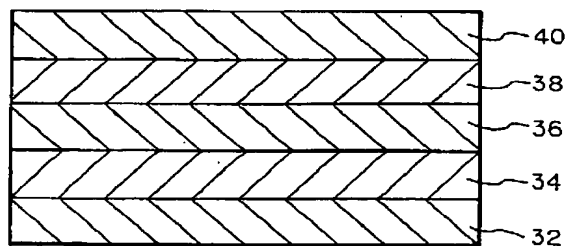
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム電池および電極

(57)【要約】

【課題】 電極の電導度および機械的強度を向上すること。

【解決手段】 電極は、ジスルフィド基を含有し、該ジスルフィド基のS-S結合が電気化学的還元によって開裂され、電気化学的酸化によって再生される導電性マトリックスを包含する。該導電性マトリックス中に複数のカーボンナノチューブが分散している。この電極はリチウム電池のカソードとして用いることができる。



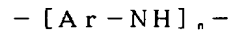
30

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジスルフィド基を含有し、該ジスルフィド基の S-S 結合が電気化学的還元によって開裂され、電気化学的酸化によって再生される導電性マトリックス；および該導電性マトリックス中に分散されている複数のカーボンナノチューブを含む電極。

【請求項 2】 該導電性マトリックスが、導電性ポリマー、および該ジスルフィド基を有する有機化合物を含有する請求項 1 記載の電極。

【請求項 3】 該導電性ポリマーが式：



（式中、Ar はアリアル基、n は整数）によって表されるポリマーを含む請求項 2 記載の電極。

【請求項 4】 該導電性ポリマーがポリアニリンを含む請求項 2 記載の電極。

【請求項 5】 該有機化合物が、窒素原子および硫黄原子からなるヘテロ原子を 1 ないし 3 個有する 5 ないし 7 員複素環を含有する請求項 2 記載の電極。

【請求項 6】 該有機化合物がチアジアゾール環を含有する請求項 2 記載の電極。

【請求項 7】 該導電性マトリックスが、ジスルフィド基を生成することができる該メルカプト基を有する導電性ポリマーを含有する請求項 1 記載の電極。

【請求項 8】 該電極が、該導電性マトリックスおよび該カーボンナノチューブの合計を基準にして 0.5 ないし 6 重量%の該カーボンナノチューブを含有する請求項 1 記載の電極。

【請求項 9】 該電極が、該導電性マトリックスおよび該カーボンナノチューブの合計を基準にして 1 ないし 4 重量%の該カーボンナノチューブを含有する請求項 1 記載の電極。

【請求項 10】 該カーボンナノチューブが、3.5 ないし 200 ナノメートルの平均直径および 0.1 ないし 500 マイクロメートルの平均長さを有する請求項 1 記載の電極。

【請求項 11】 該カーボンナノチューブが、5 ないし 30 ナノメートルの平均直径および該直径の 100 ないし 10000 倍の平均長さを有する請求項 1 記載の電極。

【請求項 12】 請求項 1～11 の何れかに記載の電極からなるカソード；及びカソード集電体；を含み、さらに該カソード集電体が該カソードで被覆されている電池前駆体。

【請求項 13】 該カソード集電体および該カソードが積層構造を有する請求項 12 記載の電池前駆体。

【請求項 14】 該カソードが 5 から 500 マイクロメートルに及ぶ厚さを有する請求項 12 記載の電池前駆体。

【請求項 15】 該カソードが 10 から 100 マイクロメートルに及ぶ厚さを有する請求項 12 記載の電池前駆

体。

【請求項 16】 該カソード集電体がシート形状を有する請求項 12 記載の電池前駆体。

【請求項 17】 該カソード集電体が金属箔を含む請求項 12 記載の電池前駆体。

【請求項 18】 (a) 請求項 1～11 の何れかに記載の電極からなるカソード；

(b) リチウムイオンを放出するための活物質を有するアノード；ならびに

(c) 該カソードと該アノードとの間に配置される電解質を含むリチウム電池。

【請求項 19】 (d) 該カソードに接触しているカソード集電体；および

(e) 該アノードに接触しているアノード集電体をさらに含む請求項 18 記載のリチウム電池。

【請求項 20】 該カソード集電体、該カソード、該電解質、該アノード、および該アノード集電体が積層構造を有して、この順序で相互に積層されている請求項 19 記載のリチウム電池。

【請求項 21】 該電解質が固体電解質およびゲル電解質の少なくとも 1 種を含む請求項 18 又は 19 記載のリチウム電池。

【請求項 22】 該カソードが 5 から 500 マイクロメートルに及ぶ厚さを有する請求項 18～21 の何れかに記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電極、電池前駆体、およびリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】電池は、一対の電極および両電極の間に配置される電解質を含有する一種の電気化学的セルである。一方の電極はカソードといい、カソードでは放電中に活物質が還元される。他方の電極はアノードといい、アノードでは放電中に別の活物質が酸化される。二次電池とは放電後に電気を充電することができる電池をいう。

【0003】最近、高電圧および高エネルギー密度のために、リチウム二次電池に関する集中的な研究が行われている。リチウム電池とは放電中にリチウムイオンを放出するための活物質を含有するアノードを有する電池をいう。この活物質は金属リチウムおよび層の間にリチウムを包含することができる層間 (intercalated) 物質であることができる。

【0004】リチウム二次電池のカソード用電極物質には特別の注意が払われている。たとえば米国特許第 4,833,048 号はエネルギー密度を改善するためにジスルフィド化合物を含有するカソードを開示している。この化合物は R-S-S-R (式中、R は脂肪族または芳香族有機基、S は硫黄原子) によって表わされる。S

-S結合はM⁺というカチオンを含有する電解セル内における電解還元によって開裂されてR-S⁻・M⁺によって表わされる塩を生成する。この塩は電解酸化によってR-S-S-Rに戻る。米国特許第4,833,048号はジスルフィド化合物と、カチオン(M⁺)を供給し、また捕捉する金属Mとを組み合わせることによって得られる再充電可能な電池を開示している。この再充電可能な電池は少なくとも150Wh/kgのすぐれたエネルギー密度をもたらす。米国特許第4,833,048号の全開示は引用例として本明細書に援用される。

【0005】しかし、米国特許第4,833,048号の発明者らがJ. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 9, 2570ないし2575頁(1989)に報告しているように、このジスルフィド化合物の酸化電位と還元電位との差は極めて大きい。たとえば、[(C₂H₅)₂NCSS-]₂を電気分解する場合に、酸化電位と還元電位との差は1V以上ある。電気化学反応の理論によれば、ジスルフィド化合物の電子の移動は室温においては極めて緩慢に進行する。したがって、室温において1mA/cm²以上の高電流出力を生じる再充電可能な電池を得ることはかなり困難である。ジスルフィド化合物の電極を含む電池の作動は100℃から200℃の範囲の高温に限られ、その範囲では電子の移動は急速に進行することができる。

【0006】米国特許第5,324,599号はジスルフィド化合物および導電性ポリマーを含有するリチウム二次電池用カソードを開示している。この導電性ポリマーは室温のような低い温度で電池を作動させることができる。米国特許第5,324,599号の全開示は引用例として本明細書に援用される。

【0007】JP-A-5-175929に該当する日本特許第2,513,418号はカーボンナノチューブを含有するカソードを開示している。このカーボンナノチューブは一对のカーボンロッド間の放電によって得られる。日本特許第2,513,418号はジスルフィド化合物を教示していない。日本特許第2,513,418号の全開示は引用例として本明細書に援用される。

【0008】WO95/07551はリチウム二次電池に用いることができ、カーボンナノチューブを含有する電極を開示している。このカーボンナノチューブは接触反応によって得られる。この文書は、超音波ホモジナイザーによってほぐされたカーボンナノチューブの凝集体をさらに開示している。WO95/07551の全開示は引用例として本明細書に援用される。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の側面によれば、ジスルフィド基を含有し、該ジスルフィド基のS-S結合が電気化学的還元によって開裂され、電気化学的酸化によって再生される導電性マトリックス；および該導電性マトリックス中に分散されている複数のカーボンナノチューブを含む電極が提供される。

【0010】好ましくは該導電性マトリックスは、導電性ポリマー、およびジスルフィド基を有する有機化合物を含有することができる。あるいは、導電性マトリックスは、ジスルフィド基を生成することができるメルカプト基を有する導電性ポリマーを含有することができる。

【0011】本発明の第2の側面によれば、ジスルフィド基を含有し、該ジスルフィド基のS-S結合が電気化学的還元によって開裂され、電気化学的酸化によって再生される導電性マトリックス、および導電性マトリックス中に分散されている複数のカーボンナノチューブを有するカソード；ならびにカソード集電体を含み、さらにカソード集電体がカソードに被覆されている電池前駆体が提供される。

【0012】本発明の第3の側面によれば、ジスルフィド基を含有し、該ジスルフィド基のS-S結合が電気化学的還元によって開裂され、電気化学的酸化によって再生される導電性マトリックス、および該導電性マトリックス中に分散されている複数のカーボンナノチューブを有するカソード；リチウムイオンを放出するための活物質を有するアノード；ならびに該カソードと該アノードとの間に配置される電解質を含むリチウム電池が提供される。

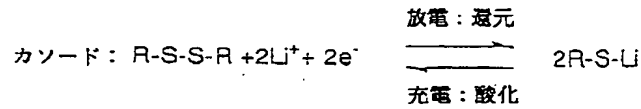
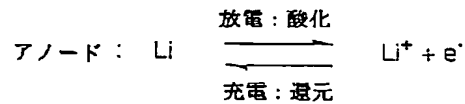
【0013】

【発明の実施の形態】本発明の電極は、ジスルフィド基を含有する導電性マトリックスを包含する。1つの実施態様では、導電性マトリックスは、導電性ポリマー、およびジスルフィド基を有する有機化合物を含有する。別の実施態様では、導電性マトリックスはメルカプト基を有する導電性ポリマーを含有する。

【0014】ジスルフィド基は電極における電気化学反応に関与する。すなわち、ジスルフィド基のS-S結合は電気化学的還元によって開裂され、電気化学的酸化によって再生される。この電極をリチウム電池のカソードとして用いると、カソードおよびアノードの電気化学反応は次式で示される。

【0015】

【化1】



(式中、R-S-S-Rはジスルフィド基を有する有機化合物、Rは脂肪族または芳香族有機基、Sは硫黄原子である。)

この例ではアノードとして金属リチウムが使用されている。もっとも、リチウム電池のアノードは金属リチウムに限られるものではない。リチウム電池が放電するときには、カソードでは電気化学的還元が起こり、ジスルフィド基を含有する有機化合物はリチウムイオンと反応して、そのジスルフィド基のS-S結合を開裂させ、R-S⁻・Li⁺によって表わされる塩を生成する。この放電中、アノードでは電気化学的酸化が起こり、金属リチウ

ムが酸化されてリチウムイオンになる。

【0016】リチウム電池を充電するときには、逆方向に反応が進行する。具体的には、カソードにおいて電気化学的酸化が起こって塩はR-S-S-Rに戻り；アノードでは電気化学的還元が起こって、リチウムイオンは金属リチウムに戻る。

【0017】ジスルフィド基を有する有機化合物の例を表1および2に示す。

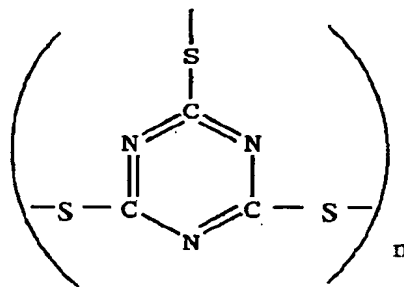
【0018】

【表1】

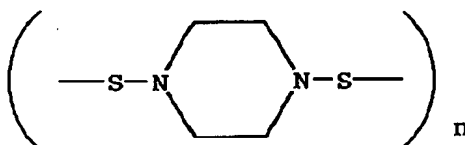
7 名 称	8 化 学 式
2-メルカプトエチルエーテル	$(-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}-)_n$
ジメルカプトジチアソール	$\left(\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{S}-\text{C} \quad \text{C}-\text{S}- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array} \right)_n$
ジメチルエチレンジアミン	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{S}-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{S}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$
エチレンジアミン	$\left(\begin{array}{c} -\text{S} \quad \quad \text{S}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{S} \quad \quad \text{S}- \end{array} \right)_n$
ポリエチレンイミン誘導体	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{NCH}_2- \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{S} \\ \\ -\text{CH}_2\text{NCH}_2- \end{array} \right)_n$

9
トリチオシアヌル酸

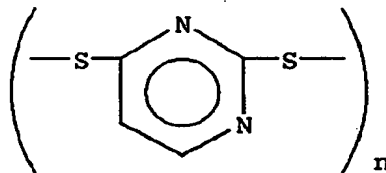
10



ピペラジン



2,4-ジチオピリミジン



1,2-エタンジチオール



2-メルカプトエチルスルフィド



好ましくは、該有機化合物は、窒素原子および硫黄原子からなるヘテロ原子を1ないし3個有する5ないし7員複素環を含有する。この複素環は飽和していても不飽和であってもよい。好ましくは複素環は飽和している。さらに好ましくは、有機化合物はチアジアゾール環、とりわけ1, 3, 4-チアジアゾール環を含有する。たとえば、ジスルフィド基を含有する有機化合物として2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールのダイマーを使用することができる。

【0019】ジスルフィド基を含有する有機化合物とともに用いられる導電性ポリマーは好ましくは π 電子共役構造を有する。このような導電性ポリマーの例にはチオフェン、ピロール、アニリン、フラン、ベンゼン等を重合させることによって得られるポリマーがある。より具

体的には、該ポリマーの例にはポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、およびポリアセンがある。これら π 電子共役系導電性ポリマーは、Ag/AgCl電極に対して0ないし ± 1 . 0V以内で極めて可逆的に還元され、また酸化される。

【0020】ヨウ素のようなアニオンをドーブする導電性ポリマーはすぐれた性状を示す。

【0021】導電性マトリックスは多孔性フィブリル構造を有することができる。たとえば導電性ポリマーは重合条件によって決まる多孔性フィブリル構造を有することができる。いいかえると、導電性ポリマーは、細孔をその間に形成する複数のフィブリル形状を有することができる。ジスルフィド化合物はフィブリルによって形成される細孔内に保持されることができる。多孔性フィブ

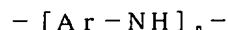
40

50

リル構造を有するこのような導電性ポリマーは電極における重合によって得ることができる。

【0022】あるいは、導電性マトリックスは細孔が実質的に存在せず連続的であってもよい。このような導電性マトリックスは標準的な化学的重合反応によって得ることができる。

【0023】 π 電子共役系導電性ポリマーの中で、好ましくは式：



(式中、Arはアリール、nは整数)によって表わされるポリマーが用いられる。アリールは、好ましくは6から20個、さらに好ましくは6から10個に及ぶ炭素原子を有する。アリールはフェニル、ナフタレニル、インデニル等であることができる。アリールがフェニルであるポリアニリンが好ましい。

【0024】上記のジスルフィド化合物と導電性ポリマーとの配合物を含有するマトリックスは、混合、含浸、またはコーティングのような周知の方法で調製することができる。たとえば、導電性ポリマーのフィブリル層を電解重合によってステンレス鋼支持体上に形成させ、その後ジスルフィド化合物中の塩をフィブリル層中に含浸させ、それによって複合電極を得る。あるいは、導電性ポリマーを溶解させた溶剤中にジスルフィド化合物粒子を分散させ、その後溶剤を除去し、それによってジスルフィド化合物粒子表面に導電性ポリマーの層を形成させる。さらに、化学重合または電解重合によって得られた導電性ポリマー粒子をジスルフィド化合物粒子と混合することができる。

【0025】別の方法として、ジスルフィド基を含有し、かつ分子(たとえば、1,8-ジスルフィドナフタレン)中のジスルフィド基のS-S結合の可逆的開裂を可能にする配座を有する化合物の存在下で、 π 電子共役系導電性ポリマーを生成させることができるモノマーを重合させることによって本発明の電極物質を得ることができる。たとえば、1,8-ジスルフィドナフタレンの存在下でアニリンを電極において電解重合させる場合には、ポリアニリンと1,8-ジスルフィドナフタレンとの複合フィルムが形成される。

【0026】あるいは、他の方法として、分子中のS-S結合の可逆的開裂を可能にする配座を有する化合物の代わりにメルカプト基を有する化合物のダイマーを使用することができる。たとえば、2-メルカプト-2-チアゾリンのダイマーを得、1,8-ジスルフィドナフタレンの代わりにこのダイマーを用いることによってポリアニリン-2-メルカプト-2-チアゾリンダイマー複合フィルムを形成させることができる。上記いずれの場合においても、フィブリル構造を有するフィルムを形成させることができる条件で重合を行うことが好ましい。これらの方法では、妨害なしに導電性ポリマーが調製できるように、メルカプト基が保護される化合物を使用す

る。このようにして得られた複合物質では、ジスルフィド化合物と導電性ポリマーとが複合体を形成し、これによって、再充電可能な電池のカソードとして使用する間に、ジスルフィド化合物が複合フィルムから電解質中に漏出するのが防止される。

【0027】本発明の電極にはメルカプト基を含有する導電性ポリマーを使用することができる。メルカプト基を有する導電性ポリマーは、たとえば、(1) π 電子共役系導電性ポリマー中へのメルカプト基の導入によるか、または(2)メルカプト基を有し、かつ π 電子共役系導電性ポリマーを生成することができるモノマーの電解重合によって得ることができる。

【0028】この方法(1)における π 電子共役系導電性ポリマーとしては、第1の電極物質として用いられる導電性ポリマーまたはその誘導体を使用することができる。たとえば、ハロゲン化ビロールを電解重合させて電極上にポリハロビロールの薄膜を形成させる。このときに、第1の電極物質の場合と同様にフィブリル構造を有する薄膜を形成させる条件で重合を行うのが好ましい。次いでチオ尿素によってハロゲン基をメルカプト基に変えて、メルカプト基を有するポリビロールを生成させる。その後メルカプト基を有する化合物をメルカプト基を有するポリビロールと反応させて、ジスルフィド基を有するポリビロールを生成させる。メルカプト基を有する化合物としては、第1の電極物質として用いられるジスルフィド化合物(還元形であってSH基を有する)、たとえば好ましくは2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールが用いられる。このようにして得られたジスルフィド基を有する薄膜状の導電性ポリマーを可逆電極として用いることができる。

【0029】この方法(2)において π 電子共役系導電性ポリマーを生成させることができるモノマーとして、ジスルフィド基を導入して、第1の電極物質中に用いられる導電性ポリマーを生成させることができるモノマー(たとえば、チオフェンおよびビロール)を用いることができる。このモノマーを重合させることによってメルカプト基を有する導電性ポリマーを得ることができる。たとえば、メルカプト基を有するチオフェンを、還元形であってSH基を有するジスルフィド化合物と反応させることによってジスルフィド基を有するチオフェン誘導体を得ることができる。このようにして得られたジスルフィド基を有するチオフェン誘導体(たとえば、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール)は第1の電極として用いられる。このチオフェン誘導体を電極において電解重合させ、それによってジスルフィド基を有する導電性ポリマーフィルムを形成させることができる。この重合はフィブリル構造を有するフィルムを形成させる条件で行うのが好ましい。このようにして形成させた導電性ポリマーフィルムは可逆電極として機能する。

【0030】本発明の電極においては、導電性マトリックス中に複数のカーボンナノチューブを分散させる。カーボンナノチューブはその軸方向に沿って電気を導通させ、それによってマトリックスの電気抵抗を低下させる。典型的にはカーボンナノチューブは導電性ポリマーよりも抵抗が少なく、電気をよりよく導通させる。さらに、充填剤として作用するカーボンナノチューブの存在はマトリックスの機械的強度を増大させる。

【0031】カーボンナノチューブは極微の管状構造を有する黒鉛繊維である。カーボンナノチューブは黒鉛ではあるけれども、幾何学的拘束によって純粋の黒鉛とは若干の相違を余儀なくされる。カーボンナノチューブは黒鉛のように炭素の平行層よりなるが、平らな黒鉛シートの重複層としてではなくて繊維の縦軸の周りに配設される一連の同心チューブ状をなしている。したがって、カーボンナノチューブの細い直径の幾何学的拘束のために、平らな黒鉛シートのように黒鉛層は下層に対して正確に並列することができない。

【0032】理想的には、カーボンナノチューブは黒鉛シートの1個以上のシームレス円筒状シェルからなる。いいかえると、各シェルは端のない六角形の網状組織を形成する sp^2 （三価）炭素原子からなる。カーボンナノチューブは黒鉛の管状微結晶と考えることができる。六角形の網状組織の中に五角形を入れることによって、典型的にこの管は各端部に閉じられる。多重シェルナノチューブは、約0.34ナノメートルの層間隔および各層の位置が次層に対して相関関係のない典型的なターボストラティック（turbostatic）黒鉛を有することができる。あるナノチューブは種々のらせん構造を有するシェルからなる。実際に、チューブの中の連続するシェル間に最も望ましい嵌合を得て、層間距離を出来るだけ小さくするには各シェルにさまざまな程度のらせん構造が必要である。

【0033】カーボンナノチューブは接触的に調製することができる。この方法は無定形炭素が混入されない凝集体をもたらす、ごく僅かな加工によってカーボンナノチューブを製品に仕上げるができる。水素富化雰囲気中で触媒粒子をガス状炭化水素と接触させることによってカーボンナノチューブを成長させる。その直径は平均7ないし12ナノメートルであることができる。長さは数マイクロメートルであることができる。該ナノチューブは壁厚が2ないし5ナノメートルの中空チューブである。この壁は円筒形に巻かれた個々の黒鉛層の実質的に同心状のチューブである。繊維の長さに沿ってところどころで、若干の内層が湾曲して中空内部に架かる半球状隔壁をなすことができる。この近くでは壁は短い距離の間に嵌合コーンに変わることができる。これらのことはフィブリルの成長中に触媒/炭素界面の変化をもたらす。他の触媒蒸気で成長させた炭素繊維とは異なり、これらはその表面にあまり有機的ではない熱分解炭素を含

まない。

【0034】カーボンナノチューブはアーク中で炭素蒸気を凝縮させることによって調製することができる。この炭素蒸気は、Science Vol. 273, July 26, 1996, 483頁に報告されているように、炭素-ニッケル-コバルト混合物にレーザを照射することによって生成させることができる。該カーボンナノチューブは通常、単層壁から数十層までの幅広い分布の直径を有する。あるものは同心状円筒（すなわち、多角形断面）のみを有する。他のものは隔壁および嵌合コーンをも有する。あまり有機的ではない炭素は同時に多角形またはターボストラティック炭素の形状に付着され、その中のいくつかはカーボンナノチューブを被覆することができる。

【0035】アーク中で炭素蒸気を凝縮させて調製したカーボンナノチューブは、Materials & Electrochemical Research Corporationおよびその販売業者であるScience Laboratory Incorporation（日本、千葉、松戸）から市販されている。Materials & Electrochemical Research Corporation製のカーボンナノチューブは0.199 μ mから2.747 μ mに及ぶ平均長さ、および18.5 μ mから38.7nmに及ぶ平均直径を有することができる。このカーボンナノチューブは若干の非管状炭素粒子をも含有する。1つの例では、カーボンナノチューブは0.843 \pm 0.185 μ mの長さ、19.6 \pm 3.7nmの直径、および47.2 \pm 11.7のアスペクト比を有する。このようなカーボンナノチューブは本発明に使用することができる。

【0036】これらの構造および黒鉛との類似性から予想されるように、カーボンナノチューブは導電性である。個々のカーボンナノチューブの伝導率は測定するのが困難であるけれども、最近の試みでは、黒鉛化炭素について典型的に測定されている値よりも若干大きい9.5（ \pm 4.5）m Ω cmという概算抵抗率の値を得ている。

【0037】本発明に用いられるカーボンナノチューブの直径は3.5ないし200nm、好ましくは5ないし30nmであることができ、その長さはその直径の少なくとも5倍以上、好ましくは直径の 10^2 ないし 10^4 倍であるべきである。

【0038】カーボンナノチューブの直径が200nmを上回ると伝導率をもたらす効果が低下する。直径が3.5nm未満であると、カーボンナノチューブが散乱して、処理しにくくなる。カーボンナノチューブの長さが直径の5倍未満であると、伝導率が低下する。

【0039】各カーボンナノチューブのアスペクト比は通常5よりも大、好ましくは100よりも大、より好ましくは1000よりも大であることができる。

【0040】本発明に用いられるカーボンナノチューブは、たとえば原料として特許出願公開報第2-503334号[1990]に記載された方法により製造されたカーボンナノチューブを用いて得ることができる。この物質は化学的または物理的处理を行わずにもしくは行って使用することができ、その後微粉碎処理にかける。化学的または物理的处理は微粉碎処理の前もしくは後に行うことができる。

【0041】カーボンナノチューブの物理的または化学的処理の例には、硝酸による酸化、オゾンによる酸化、有機プラズマ処理、エポキシ樹脂のような樹脂による被覆、ならびに有機ケイ素およびチタン化合物のようなカップリング剤による処理がある。物理的処理には、さらにカーボンナノチューブ凝集体を含有する液体に対してせん断力を与え、それによって凝集体をほぐす処理がある。

【0042】本発明において、凝集体形状のカーボンナノチューブを使用することができる。あるいは、ほぐされたナノチューブを用いることもできる。

【0043】本発明の電極において金属イオンまたはプロトンの存在下で電解還元を行うと、電極物質のジスルフィド基のS-S結合は開裂されて、硫黄-金属イオン結合または硫黄-プロトン結合を生じる。得られた電極は電解酸化されて、硫黄-金属イオン結合または硫黄-プロトン結合はS-S結合に戻る。電解酸化および電解還元は電子の移動を含み、電子の移動は導電性マトリックス中のカーボンナノチューブによって促進される。

【0044】金属イオンの例にはアルカリ金属イオンおよびアルカリ土金属イオンがある。本発明の電極物質からなる電極をカソードとして用い、かつアルカリ金属イオンとしてリチウムイオンを用いる場合；リチウムまたはリチウム-アルミニウムのようなリチウム合金でつくった電極を、リチウムイオンを供給し、また捕捉するアノードとして用い、かつリチウムイオンを導通させることができる電解質を用いる場合には、3ないし4Vの電圧を有する電池を得ることができる。LaNi₅のような水素貯蔵合金からなる電極を、プロトンを供給し、また捕捉するアノードとして用い、かつプロトンを導通させることができる電解質を使用する場合には、1ないし2Vの電圧を有する電池を得ることができる。

【0045】ジスルフィド化合物と π 電子共役系導電性ポリマーとの配合物において、 π 電子共役系導電性ポリマーはジスルフィド化合物の電解酸化および還元用の電極触媒として作用する。ジスルフィド基を有する π 電子共役系導電性ポリマーの場合に、ジスルフィド基を電解酸化や還元させると、共役 π 電子によって与えられる電子構造が電極触媒として働く。ジスルフィド化合物単独の場合には、酸化電位と還元電位との差が1V以上である。しかし、 π 電子共役系導電性ポリマーとジスルフィド化合物との配合物、またはジスルフィド基を有する導

電性ポリマーを使用する場合には、酸化電位と還元電位との差は0.1V以下に低下する。 π 電子共役系導電性ポリマーと配合されるか、またはそのようなポリマー中に導入されるジスルフィド化合物では、電極反応が促進されて、電解時、すなわち充電または放電時に、室温下で高電流密度が得られる。本発明の電極物質を電解酸化させると、 π 電子共役系導電性ポリマー（ジスルフィド基を有する導電性ポリマーの場合には共役系ポリマー部分）がまず酸化されて、生成した酸化形のポリマーが還元形のジスルフィド化合物（ジスルフィド基を有する導電性ポリマーの場合にはSHまたはS-金属イオン部分）を酸化する。したがって、酸化形の π 電子共役系ポリマーは還元形に戻り、酸化形のジスルフィド化合物を生成する（すなわち、ジスルフィド基を生成する）。電解還元をまず行くと、導電性ポリマーが還元されて、生成した還元形が酸化形のジスルフィド化合物を還元する。したがって、還元形の π 電子共役系ポリマーは酸化形に戻り、ジスルフィド化合物は還元形になる。ジスルフィド化合物電極中への電極触媒の導入は米国特許第4,833,048号またはJ. Electrochem. Soc., Vol. 136, 2570-2575頁(1989)に開示されている。しかしながら電極触媒としては有機金属化合物だけが開示されている。電極触媒の効果は詳細には記載されていない。上記のように、 π 電子共役系ポリマーまたは共役系ポリマー部分は酸化-還元反応において電子の移動を促進する機能を有する。該ポリマーまたはポリマー部分はジスルフィドの酸化-還元における触媒として作用し、反応の活性エネルギーを低下させる。その上、 π 電子共役系ポリマーまたは共役系ポリマー部分は電解質と電極との間の効果的な反応領域を増大させる。

【0046】本発明のリチウム電池は上記の電極として役立つカソードを包含する。

【0047】本発明のリチウム電池のアノードは限定されない。アノードは炭素物質を含有することができ、その炭素物質には天然の黒鉛、人工の黒鉛、無定形炭素、繊維状炭素、粉末状炭素、石油ピッチ炭素、および石炭コークス炭素が含まれる。これらの炭素物質は、0.01ないし10マイクロメートルの直径および数マイクロメートルから数ミリメートルの長さを有する粒子または繊維であるのが好ましい。

【0048】リチウム電池のアノードはアルミニウムまたはアルミニウム合金を含有することができる。アルミニウムまたはその合金の例にはAl、Al-Fe、Al-Si、Al-Zn、Al-Li、およびAl-Zn-Siがある。アルミニウムまたはその合金は、急冷によって得られるフレーク状粉末、または空気中もしくは窒素のような不活性ガス中における機械的破碎によって得られる球形または無定形粉末であるのが好ましい。粒径は好ましくは1 μ mないし100 μ mである。

【0049】炭素物質とアルミニウムまたはアルミニウム合金との混合比は、1重量部のアルミニウムまたはアルミニウム合金を基準にして0.01ないし5重量部、好ましくは0.05ないし0.5重量部であることができる。

【0050】あるいは、アノードがいわゆるロッキングチェアセル (rocking chair cell) であることができる。黒鉛のような層間化合物は、その間にリチウムを挿入することができる。

【0051】本発明のリチウム二次電池の電解質は、電解質がリチウムイオンを導通しさえすれば限定されない。電解質は液体電解質、固体電解質およびゲル電解質であることができる。好ましくは電解質は固体またはゲル電解質であり、さらに好ましくは -20° から 60°C にわたる温度において電解質は固体またはゲル状を保つ。あるいは、細孔を形成し、かつポリマー物質からなる多孔性セパレーターをカソードとアノードの間に配設することができる。その細孔内に液体電解質を存在させることができる。液体電解質は、その中に溶解させたリチウム塩を含有することができる。

【0052】固体電解質はリチウム塩、好ましくはリチウム塩を含むポリマーを含有することができる。リチウムを含有する塩の例には LiI 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-B}$ 、 O_3 、 $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ がある。

【0053】たとえば、固体電解質はポリエチレンオキシドとその中に溶解させたリチウム塩との複合体であることができる。さらに、固体電解質は、プロピレンカーボネートおよび該プロピレンカーボネート中に溶解させた LiClO_4 を含むポリ (アクリロニトリル) フィルムであることができる。

【0054】アノードおよびカソードは電解質用成分を含有することができる。たとえば、固体電解質用組成物は、エチレンオキシドおよびブチレンオキシドをポリアミンに加えることによって得られるポリエーテル；層間結晶構造を有するイオン交換可能な化合物；ならびにリチウム塩を含むことができ、該組成物を混合してアノードまたはカソード用組成物に加えることができる。

【0055】ポリエーテルは、1ないし 10 atm の気圧下で、 100°C ないし 180°C において、アルカリ触媒を用いるエチレンオキシドおよびブチレンオキシドとポリアミンとの付加反応によって得ることができる。上記ポリエーテルの成分であるポリアミンとして、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンポリアミンまたはそれらの誘導体を使用することができる。ポリアルキレンポリアミンの例にはジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレントトラミン、およびジプロピレントリアミンがある。ポリアミンの活性水素1個当たりのエチレンオキシドおよびブチレンオキシドの添加総モル数は2ないし150モルである。エチレンオキシド

(EO)とブチレンオキシド(BO)とのモル比は $90/20$ ないし $10/90$ (=EO/BO)である。このようにして得られるポリエーテルの平均分子量は1,000から5,000,000の範囲にある。ポリエーテルは固体電極組成物中に0.5ないし20重量%の量で含有されるのが好ましい。固体電解質のポリエーテルは、この組成物を均一に分散させるように界面活性剤として働く。

【0056】層間結晶構造を有するイオン交換可能な化合物にはモンモリロン石、ヘクトライト、サポナイト、およびスメクタイトのようなケイ酸塩を含む粘土鉱物、リン酸ジルコニウムやリン酸チタンのようなリン酸エステル、バナジン酸、アンチモン酸、タングステン酸；またはこれらの酸を第四級アンモニウム塩のような有機カチオンもしくはエチレンオキシドやブチレンオキシドのような有機極性化合物で変性することによって得られる物質がある。

【0057】図4はリチウム電池に用いられる積層構造物の断面である。この構造物30はカソード34、リチウムイオンを放出するための活物質を有するアノード38；およびカソード34とアノード38との間に配置される電解質36を有する。この構造物はカソード34と接触しているカソード集電体32；およびアノード38と接触しているアノード集電体40を有する。本発明において、カソード34は、ジスルフィド基を含有し、該ジスルフィド基のS-S結合が電気化学的還元によって開裂され、電気化学的酸化によって再生される導電性マトリックス；および該導電性マトリックス中に分散されている複数のカーボンナノチューブを有する。カソード集電体32、カソード34、電解質36、アノード38、およびアノード集電体40は層構造を有し、この順序で相互に積層されている。電解質36は固体電解質およびゲル電解質の少なくとも1種を有することができる。

【0058】本発明のリチウム二次電池を充電すると、カソードのS-Li結合からLiが放出されてS-S結合を生じる。アノード表面またはアノード内部(アノード成分と電解質成分とが混合する場合)に、リチウムは均一に析出する。リチウムは電解質から直接析出するので、酸素のような不純物は多分混在しないであろう。したがって、充電および放電を繰り返すときでさえも、電流が集中する恐れはなく、それによって電池内の短絡を効果的に防ぐことができる。充電(電解)中に生成したリチウムと電解質は互いに良好な接触状態にあり、その結果、放電中の分極が減少し、高電流を達成することができる。上記のように、電解質をカソードおよび/またはアノードに混合すると、とくに効果的な結果を得ることができる。この場合に、リチウム塩を有する化合物、ポリエーテル、および層間結晶構造物を電解質として用いるのがとくに効果的である。

19

【0059】本発明のリチウム二次電池は次の方法によって調製することもできる。まず第1に通常の方法でカーボンナノチューブ凝集体を得る。

【0060】複数のカーボンナノチューブ凝集体を液体に添加し、次いでカーボンナノチューブ凝集体をほぐすために液体にせん断力を加える工程を含むプロセスによってほぐされたカーボンナノチューブを得ることができる。

*

液体	粘度(25℃、センチポアズ単位)
N-メチル1-2-ピロリドン	1.67
2-プロパノール	1.77
メタノール	0.545

この液体は有機溶剤または水であることができる。有機溶剤は好ましくは極性を有する。有機溶剤の例にはN-メチル-2-ピロリドンがある。水を使用するときには、好ましくは水は界面活性剤を含有する。せん断力は機械的方法によって与えることができ、凝集体を含有する液体を高速で狭い間隙を通過させることができる。

【0063】たとえば、ホモジナイザーを用いてせん断力を加えることができる。図1においてホモジナイザー10は、半径方向の内面13を有するステーター12；および半径方向の外表面23を有するローター22を有する。ステーター12とローター22は軸を共有する。ステーター12の半径方向の内面13およびローター22の半径方向の外表面23は、その間に弧状または円形の構造物を有する狭い間隙を形成する。刃26をローター22に固定して狭い間隙内に配設する。ローターが回転すると、刃26は狭い間隙に沿って回転する。

【0064】ステーター12に少なくとも1個の孔14を半径方向に形成して、その中に液体を通過させる。同様に、ローター22に少なくとも1個の孔24を半径方向に形成して、その中に液体を通過させる。典型的には、液体は半径方向に外方向に孔24を通過し、次いで半径方向に外方向に孔14を通過する。

【0065】液体が複数の凝集体16を有するときには、凝集体16は刃26によって狭い間隙を無理に押し通され、その結果せん断力が加えられる。凝集体は漸次ほぐされて小さい粒子18になる。

【0066】あるいは、超音波発生器で凝集体を含有する液体に超音波を当て、それによって中の凝集体をほぐすことができる。

【0067】好ましくは、ほぐされたカーボンナノチューブおよび液体媒体を含有する混合物を、ジスルフィド基を含有する有機化合物および導電性ポリマーと混合する。あるいは、ほぐされたカーボンナノチューブおよび液体媒体を含有する混合物をメルカプト基を含有する導電性ポリマーと混合することができる。液体媒体はカーボンナノチューブ凝集体をほぐすのに用いた液体と同じであっても異なってもよい。

20

*【0061】機械的プロセスによって粘稠な液体にはせん断力が加えやすいので、液体は25℃において0.8センチポアズ以上、好ましくは1.0センチポアズ以上の粘度を有することができる。二三の液体の粘度を表3に要約する。

【0062】

【表3】

【0068】カソードフィルム用組成物を、金属箔であることができる集電体に被覆することによって、集電体およびその上に積層されたカソードフィルムを有する電池前駆体を調製することができる。

【0069】図4の構造物30は電池前駆体からつくることができる。電解質36、アノード38、およびアノード集電体40を電池前駆体の上に積層させることができる。

【0070】複数の構造物30を相互に積層させ、ハウジングに充填してリチウム電池をつくることができる。あるいは、複数の構造物30を概ね円筒形に巻いた後ハウジングに充填することができる。

【0071】本発明のリチウム二次電池は次の方法によって調製することもできる。カソード、アノード、および電解質の個々の組成物をフィルムに成形する。カソードの組成物はカーボンナノチューブを含有する。カソードフィルム、電解質フィルム、およびアノードフィルムをこの順序に積層して一緒に圧縮し、それによって単セル(unit cell)を得る。必要ならば、集電体として役立つ導電性箔や導線を、この単セルのカソードおよびアノードに結合させて、組立体を包装し、これによってリチウム二次電池をつくる。好ましくは、電解質成分をカソードおよび/またはアノードに混合する。

【0072】

【実施例】実施例1

カーボンナノチューブ

まず第1にカーボンナノチューブ凝集体をほぐした。カーボンナノチューブ凝集体を1-メチル-2-ピロリドンに加えて1重量部のカーボンナノチューブを含有する混合物を得た。この混合物を、IKA Japan Company Limited(日本、横浜、中山区)製のULTRA TALUX T-25という製品名のホモジナイザーにかけた。ホモジナイザーは混合物にせん断力を加え、それによって凝集体をほぐした。ホモジナイザーは図1の構造を有する。ホモジナイザーにおいてローターは毎分8,000ないし24,000回転することができる。

50

【0073】第2に、我々はカーボンナノチューブ凝集体が以下の方法でほぐされたことを確認した。しかし、以下の方法はほぐされたカーボンナノチューブを包含する電極をつくるのには必ずしも必要ではない。こうして得られた1重量部のカーボンナノチューブを含有する液体混合物に、結合剤として作用する19重量部のポリメチルメタクリレートを加え、さらに希釈用としてN-メチル-2-ピロリドンを加えた。ポリメチルメタクリレート（以後PMMAと呼ぶ）は996,000の重量平均分子量を有し、Aldrichから市販されている。液体混合物をガラス支持体上にキャストし、溶剤を蒸発させるためにそのガラス支持体を真空オーブンに入れ、それによって5重量%のカーボンナノチューブを含有するPMMAフィルムを調製した。われわれは透過型電子顕微鏡でPMMAフィルムを観察した。図2はその結果の写真である。カーボンナノチューブに相当するフィブリルはほぐされてPMMAマトリックス中に分散している。

【0074】比較例として、我々はカーボンナノチューブ凝集体を含有する液体混合物にはせん断力を加えなかった。具体的には、N-メチル-2-ピロリドンおよび1重量%のカーボンナノチューブを含有する液体混合物を一夜間磁気攪拌機で混合した。得られた液体混合物を用い、前記と同様の方法で別のPMMAフィルムを調製して、透過型電子顕微鏡でそのPMMAフィルムを観察した。図3はその結果の写真である。マトリックス中には複数のカーボンナノチューブ凝集体が存在する。

電池前駆体

ボールミルで1.8グラムの2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの粉末を1.2グラムのポリアニリンと混合した。この粉末混合物2.5グラムに、N-メチル-2-ピロリドン中にほぐされた2重量%のカーボンナノチューブを含有する液体混合物11.1グラムを加え、得られた混合物を乳鉢で混合してインキを作った。厚さが35マイクロメートルの銅箔上に隙間が200マイクロメートルのドクターブレードを用いてこのインキを塗布した。この銅箔を80℃で3時間真空オーブンに入れてインキを乾燥させ、これによって銅箔およびその上に約40マイクロメートルの厚さに塗布されたカソードとして役立つフィルムを有する電池前駆体が得られた。

【0075】商品名がK-705RSでKyowa Rikenから市販されている抵抗率測定器でフィルムの抵抗率を測定した。フィルムの抵抗率は40オーム/cm²であった。

【0076】銅箔上のフィルムの付着性を、日本工業標準規格(JIS)K 5400 8.5.2により碁盤目テープ試験(grid tape test)で測定した。この試験結果は6ないし8点を示し、フィルムはテープに付着せず、銅箔に付着したことを表す。

【0077】銅箔上の厚さ20マイクロメートルのフィルムの硬度を、日本工業標準規格K5400 8.4.1により硬度が8Hの鉛筆でフィルム表面を引っ掻くことによって測定した。引っ掻いてもフィルム表面にはほとんど損傷がなかった。フィルムを銅箔とともに折り畳んだ。しかし、フィルムは剥離しなければ亀裂もしなかった。この結果は、フィルムが、リチウム電池を製造する上に重要な可撓性を保っていることを表す。

比較例1

比較例として、銅箔およびその上に塗布したカソードとして役立つフィルムを有する電池前駆体を、カーボンナノチューブの代わりにAkzoから市販されているケッチェンブラック(ketjen black)を用いた以外は同じ方法で調製した。

【0078】このフィルムの抵抗率を同じ計器で測定した結果は50キロオーム/cm²であった。

【0079】フィルムの付着性を日本工業標準規格K5400 8.5.2により同じ碁盤目テープ試験で測定し、その試験結果は0点を示し、フィルムはテープとともに銅箔から剥離したことを表す。

【0080】日本工業標準規格K 5400 8.4.1による銅箔上の厚さ55マイクロメートルのフィルムの引っ掻き試験は、硬度がHBの軟かい鉛筆がフィルム表面を損傷することを示した。この結果は、ケッチェンブラックを含むフィルムはカーボンナノチューブを含有するフィルムよりもはるかに軟かいことを表す。

実施例2

リチウム二次電池

コイン形状を有するリチウム二次電池を調製した。前記の電池前駆体を直径16mmのディスク形状に切断してカソードとして使用した。

【0081】次のような方法でゲル電解質を得た。14.5グラムのプロピレンカーボネートと25.1グラムのエチレンカーボネートとの混合物に4.8グラムのテトラフルオロほう酸リチウムを加えた。Scientific Polymer Productから市販された5グラムのポリアクリロニトリルとポリメチルアクリレートとのコポリマーの粉末は100,000の重量平均分子量を有する。このようにして得られた混合物を、磁気攪拌機で1日攪拌して白色の高分子分散液を得た。この高分子分散液をステンレス鋼製トレイに入れ、125℃に加熱して無色の分散液を得た。一方、ガラス支持体の両端に0.5mmの厚さを有する一対のテフロンシートをガラスシート上に置いた。無色で流動可能な前記高分子分散液をテフロンシートの間のガラス支持体に加えた。別のガラスシートをこのガラスシートの上に置き、この一対のガラスシートを室温に冷却した。次にフリーザーで該ガラスシートをさらに冷却した後、室温に温め戻した。こうして得られたゲルフィルムを直径18mmの円形に切断した。

【0082】金属リチウムでつくった箔をアノードとして用い、銅箔をアノード集電体として使用した。

【0083】電池前駆体、ゲル電解質、アノード、およびアノード集電体をこの順序に積層させた。

【0084】コイン形状のリチウム二次電池に放電および充電の反復サイクルを行った。100サイクルの放電および充電後にリチウム電池は90%を上回る放電容量を維持したことが判明した。

【0085】

【発明の効果】本発明の電極はすぐれた導電性および機械的強度を有する。他の炭素物質と比べて、少量のカーボンナノチューブにより、電極に必要な電導度および機械的強度を維持させることができる。

【0086】本発明の電池前駆体は集電体に対してすぐれた付着性を有する。

*

*【0087】本発明の電極はリチウム電池、とくにリチウム二次電池のカソードとして適している。この電極は媒体の電位を検知するためのセンサーにも用いることができる。

【図面の簡単な説明】

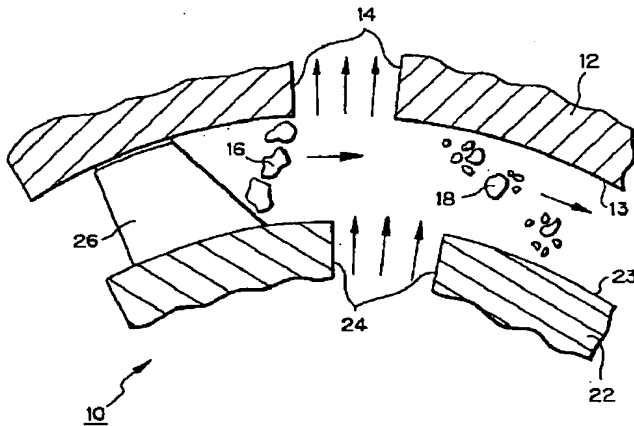
【図1】ホモジナイザーの一部の断面図である。

【図2】はぐされたカーボンナノチューブを含有するポリ(メチルメタクリレート)を透過型電子顕微鏡で観察した写真である。

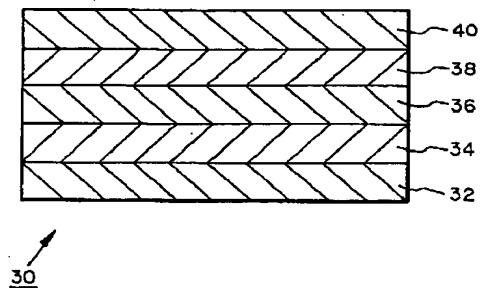
【図3】カーボンナノチューブ凝集体を含有するポリ(メチルメタクリレート)を透過型電子顕微鏡で観察した写真である。

【図4】リチウム電池に用いられる積層構造物の断面図である。

【図1】

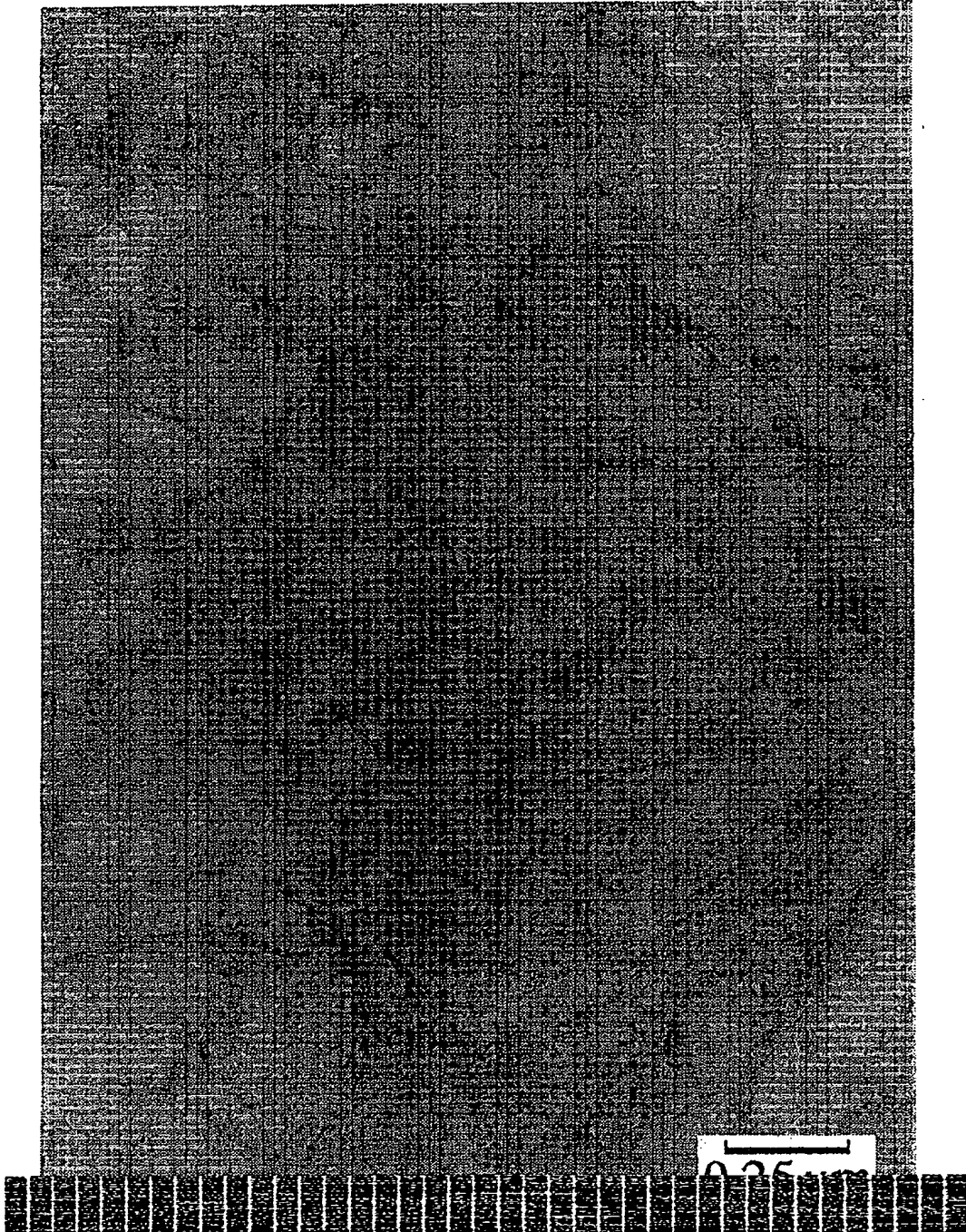


【図4】



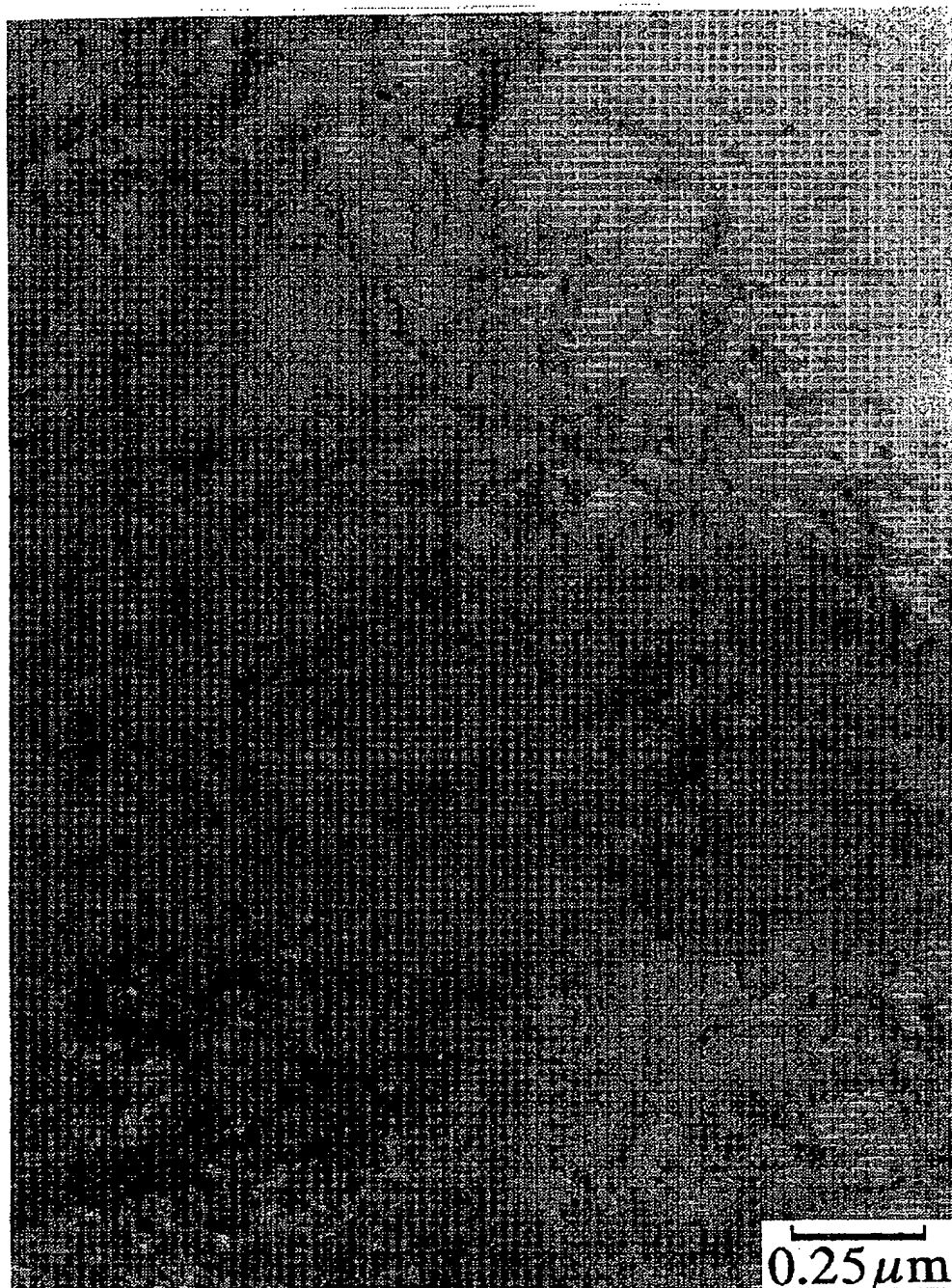
【図 2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 目代 英久
埼玉県川越市南台 1 - 3 - 2 ヘキスト
リサーチ アンド テクノロジー株式会社
内

(72)発明者 村田 誠
埼玉県川越市南台 1 - 3 - 2 ヘキスト
リサーチ アンド テクノロジー株式会社
内

(72)発明者 バリー・リントン・デイヴィーズ
埼玉県川越市南台 1 - 3 - 2 ヘキスト
リサーチ アンド テクノロジー株式会社
内